Docket No. 740145-277

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of

Tatumi HIRAMOTO

Examiner: Unknown

Application No. New Application

Group Art Unit: Unknown

Filed: January 23, 2004

For:

EXTREME UV LIGHT SOURCE AND

SEMICONDUCTOR EXPOSURE DEVICE:

CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY

Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

COUNTRY

APPLICATION NO.

MONTH/DAY/YEAR

JAPAN

2003-014591

JANUARY 23, 2003

In support of this claim, enclosed is a certified copy of said prior foreign application. Acknowledgment of receipt of this certified copy is requested.

Respectfully submitted,

David S. Safran

Registration No. 27,997

NIXON PEABODY LLP 401 9th Street, N.W., Suite 900 Washington, D.C. 20004-2128 Telephone: 703-827-8094

日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2003年 1月23日

出 願 番 号

特願2003-014591

Application Number: [ST. 10/C]:

[JP2003-014591]

出 願 人
Applicant(s):

ウシオ電機株式会社

2003年11月27日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 今井康



ページ: 1/E

【書類名】

特許願

【整理番号】

020177

【提出日】

平成15年 1月23日

【あて先】

特許庁長官 殿

【国際特許分類】

H01S 3/00

【発明者】

【住所又は居所】

東京都千代田区大手町2丁目6番1号 朝日東海ビル1

9階 ウシオ電機株式会社内

【氏名】

平本 立躬

【特許出願人】

【識別番号】

000102212

【氏名又は名称】 ウシオ電機株式会社

【代理人】

【識別番号】

100100930

【弁理士】

【氏名又は名称】

長澤 俊一郎

【電話番号】

03-3822-9271

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

024143

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 9721367

【プルーフの要否】

要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 極端紫外光源および半導体露光装置

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Xecc, Xeo10価イオン(Xe¹⁰⁺)が出現する温度域で1個のXe原子から遊離される電子の数の少なくとも半分以上の数の自由電子を1個の分子或いは1個の原子から放出する物質であって、室温で分子または原子状の物質を混合した混合ガス中でプラズマを発生させ、

そのプラズマ中に発生する X e の 1 0 価イオン(X e $^{10+}$)が放出する波長 1 3 . 5 n m の極端紫外線を放射させる

ことを特徴とする極端紫外光源。

【請求項2】 $Xeに、Ar·Kr·Ne·N_2·NH_3$ のうちの少なくとも 1 種のガスを混合した混合ガス中でプラズマを発生させ、

【請求項3】前記混合ガスを第一の電極と第二の電極の間に設けられる狭小 通路の中を通過させ、

該狭小通路中で放電させてプラズマを発生させ、そのプラズマ中に発生するXeの10価イオン(Xe^{10+})が放出する波長13.5nmの極端紫外線を放射させる

ことを特徴とする請求項1または請求項2の何れかに記載の極端紫外光源。

【請求項4】 前記狭小通路中の前記混合ガス中のXeの平均原子密度が2. $4 \times 10^{22} / m^3$ 以上であることを特徴とする請求項3に記載の極端紫外光源

【請求項5】 前記狭小通路の混合ガス流出方向に放射される極端紫外線を 使用する

ことを特徴とする請求項3に記載の極端紫外光源。

【請求項6】 前記混合ガスは前記狭小通路に入る前に予備混合されることを特徴とする請求項3乃至請求項5の何れかに記載の極端紫外光源。

【請求項7】 上記狭小通路にガスを供給する空間をAr・Kr・Ne・N

2 ・NH $_3$ のうちの少なくとも 1 種のガス雰囲気もしくは X e のガス雰囲気にして、

上記空間を $Ar\cdot Kr\cdot Ne\cdot N_2\cdot NH_3$ のうちの少なくとも1種のガス雰囲気にしたときにはXeを、また、上記空間をXeのガス雰囲気にしたときには、 $Ar\cdot Kr\cdot Ne\cdot N_2\cdot NH_3$ のうちの少なくとも1種のガスを前記狭小通路に入る前に混合する

ことを特徴とする請求項3乃至請求項6の何れかに記載の極端紫外光源。

【請求項8】 Z-ピンチ方式の極端紫外光源であって、

前記混合ガスを第一の電極と第二の電極の間に設けられた筒状容器内に導入し、該筒状容器内の混合ガス中のXe の平均原子密度が2. 4×1 0 $22/m^3$ 以上である

ことを特徴とする請求項1または請求項2の何れかに記載の極端紫外光源。

【請求項9】 プラズマフォーカス方式の極端紫外光源であって、

外側円筒電極と内側円筒電極が同心円状に配置され、該内側円筒電極の中心貫通穴に前記混合ガスを導入し、該内側円筒電極のガス放出側先端部に形成された高温プラズマのフォーカス部の混合ガス中のXeの平均原子密度が2.4×1022/m3以上である

ことを特徴とする請求項1または請求項2の何れかに記載の極端紫外光源。

【請求項10】 請求項1乃至請求項7に記載の極端紫外光源と、反射鏡と 、マスクとを組合わせてなる

ことを特徴とする半導体露光装置。

【発明の詳細な説明】

 $[0\ 0\ 0\ 1]$

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体露光用装置の光源に利用される極端紫外光源および該光源を使用した半導体露光装置に関し、特に、その光源の放射輝度を向上させることができる極端紫外光源および半導体露光装置に関するものである。

[0002]

【従来の技術】

3/

近年、半導体素子の高性能化と低価格化を実現するために素子の回路部品の微細化が続けられている。

その実現のために光を使ったパターン縮小露光用光源の波長は短波長化されてきている。現在使用されている波長 200nm 前後のレーザー光に代わる次世代以降の光として波長が 13.5nm の極端紫外線を半導体露光用途に使用することが提案されている。この光は 10m の10m と 10m が所定の準位に遷移する過程で生じることが知られている。

しかし、波長が13.5 n mの光(以下13.5 n m光という)を半導体露光 用途に使用する場合、光学系に光学レンズは使用できず、例えば現在ではMo/ Si多層膜からなる反射鏡を組合わせて半導体露光装置は構成される。そして、 現在最適とされるMo/Si多層膜においても13.5 n m光の反射効率は低く 、多数回反射により当初の光強度の10%未満となることが知られている。

[0003]

今後、反射鏡を含めた光学系の改良が進むことも予想されるものの、高放射輝度の極端紫外線光源がなければ産業の実使用に耐える半導体露光装置の実現の可能性は低く、光源そのものの放射輝度のアップが強く望まれるところとなっている。

それは、光源から露光面までの光学系がどうであれ、露光面の放射照度は光源の放射輝度の上昇と共に増加する。したがって、露光プロセスのスループットを上げるために放射照度を上げたり、露光面積を大きくするためには放射輝度を上げざるを得ないからである。

特許文献1、特許文献2には、キャピラリ(狭小通路)放電を利用した極端紫外光源が記載されている。これらはいずれも放電により高温高密度のプラズマを生成することによって極端紫外光を発生させるものである。極端紫外光源としては、この他にもプラズマフォーカス型光源や2ピンチ型光源、中空陰極管型光源等がある。非特許文献1には、各種極端紫外リソグラフィー用プラズマ光源の開発の状況、問題点等が紹介されている。

本発明の方法による放射輝度の増強は放電の型に拘わらず、Xeを発光種に使う光源には全て有効である。

[0004]

この種の極端紫外光源において、動作ガスとしてキセノン(Xe)を使用する場合、放射輝度アップのためには動作ガスのXe圧を上げることが先ずは考えられる。しかし、Xeは13.5 nm光を放射する一方で、逆に折角放出された13.5 nm光を比較的強く吸収するという相反する特性を有する。

動作ガスのXeの圧力を上げると、13.5 nm光が放出されるキャピラリ(狭小通路)開放端付近から被照射面に至る空間においては、Xeが充満した状態 になることが考えられ、13.5 nm光を吸収する層を形成してしまう。

そうなると、排気ポンプで余分なXeを排気して、キャピラリ(狭小通路)開放端付近から被照射面に至る空間におけるXeを減らす必要があるため、排気ポンプの負荷を高める(大型化する)ことになり、極端紫外光源が大型化し、装置の構成上問題となる。過度に排気速度の高い排気系を用いると、放電部でのXe 圧力までも減少し、放射輝度の低下を誘起してしまう欠点もある。

つまりは、ある程度の13.5 nm光の吸収はやむを得ないこととされた。

[0005]

図9は、Xeがプラズマ化したときのキャピラリ(狭小通路)中の<math>Xeの平均原子密度が $1\times10^{23}/m^3$ の場合の、プラズマ到達温度(eVで表記)でのXe4オンの粒子密度を示す。但し、14 価以上のXe4オンの存在は無視してある。

同図において、 $1+\sim 1$ 3+ の曲線はそれぞれX e の1 価 ~ 1 3 価のイオン粒子密度を示し、例えば温度が略1 7 e V のとき、X e の1 0 価イオン(X e $^{10+}$)が最大となる。

同図に示すように、低温域から 1 価イオンから順に現出しているが、このうち、Xe o 1 0 価イオン(Xe^{10+})が電子軌道上、当初ある上位の準位から 91 . 8e V だけ低い準位に遷移する際に 13.5nm の極端紫外光を放射する。

[0006]

本発明の適用できるプラズマはこのキャピラリ放電以外の方法で生成されたプラズマにも適用できるが、その生成法にかかわらず「三体衝突再結合が無視できない状態のプラズマ」、具体的にはXeの原子密度が $2.4 \times 10^{22}/m^3$ 以上

のプラズマに適用できるものである。ここでは簡単にするために局所熱平衡状態 のプラズマを例にして説明する。

図10は黒体からの13.5 n m光の分光放射輝度を示したものであり、同図の横軸は温度 (e V)、縦軸は分光放射輝度 (W/mm 2 ・0.1 n m・s r)である。

同図に示すように、黒体からの13.5nm光の分光放射輝度は温度の上昇によって単調に増加する。光学的に薄いプラズマの場合には前述の、Xe010 のイオン(Xe^{10+})が放射する13.5nmの極端紫外光の放射輝度は図9のイオン密度と図10の黒体放射輝度の積に比例する関係にある。

黒体放射輝度は温度依存性が強いので、図9で示したXe010価のイオン(Xe^{10+})のピーク位置温度を高温側にシフトさせれば、13.5nm光の極端紫外光の放射輝度を高めることができると考えられる。

従来は、狭小通路中のXeの平均原子密度を上げれば(圧力を上げれば)Xeの10価のイオン(Xe^{10+})のピーク位置を高温側へシフトできると考えられていた。圧力を上げれば確かにXeの10価のイオン(Xe^{10+})のピーク位置を高温側へシフトできるが、圧力を上げると13.5nm光が吸収される割合が増えてしまう。

[0007]

【特許文献1】

米国特許第6.188.076号公報

【特許文献2】

米国特許第6, 356, 618号公報

【非特許文献1】

富江敏尚,「極紫外リソグラフィー用プラズマ光源」,光学,日本光学会,2002年,31巻,7号,第545頁~第552頁

[0008]

【発明が解決しようとする課題】

放射輝度を上げるためには、通常の光源ではプラズマ温度を上げるか、あるい は発光種の密度を上げなければならない。しかし、イオン発光を使う場合には温 度を上げ過ぎると当該イオンは更にもう一段高次のイオンに電離してしまい、減 少する。即ち一定の原子密度の条件下では最高の放射輝度が設定され、それ以上 はできない。

このため、放射輝度を上げるには、発光種の密度、すなわち、原子密度を大き くせざるを得ないが、光源から露光面までの空間に発光種の元になる原子あるい は分子状の物質の粒子密度が高くなり、前記したように放射の再吸収が大きくな る。したがって、これもどこかで上限がある。

本発明はこの上限をより高いところにシフトさせることを目的に発明されたも のであって、13.5 n m 光のフォトンの吸収断面積の大きい X e の圧力を高め ず、放射輝度を上げた波長が13.5nmの極端紫外線の放射を可能にする極端 紫外線光源を提供することを目的とする。

[0009]

【課題を解決するための手段】

本発明者は、各種のガス物質について13. 5nm光のフォトンの吸収断面積 に着目した。なお、13.5 n m 光のフォトンの吸収断面積とは光路中で波長1 3. 5 n m光のフォトンを 1 個の原子、あるいは分子が吸収する量を表したもの で単位はb(バーン)やMb(メガバーン)で表記される。

図11に各種ガスの13.5 n mのフォトンの吸収断面積と、 Xe^{10+} の粒子 密度が最大になる温度域での1原子または1分子当たりの供給電子数を示す。

同図に示すように、Xeに比べてKr, Ar, Ne, N2, NH3 のフォトン の吸収断面積は小さく、しかも $X \in O10$ 価のイオン($X \in I0+$)の粒子密度が 最大になる温度付近での1原子または1分子当たりの供給電子数は、Xeが約1 0.6個であるのに対し、その半分以上の供給電子数がある。

X e 以外の上記物質を混入して、混入した上記物質からの供給電子数が多けれ ば、Xe イオンの電離を抑制し、それによって10 価のイオン(Xe^{10+})の粒 子密度が最大になる温度がより高い温度にシフトすると考えられる。しかも、そ のためには電子供給の物質は吸収断面積が小さくなるものを選ぶ必要があると考 えられる。

[0010]

このような物質を混入することで、Xe 1 とのより高次の段階への電離を抑制し、それによって 10 価のイオン(Xe^{10})の粒子密度が最大になる温度が、より高い温度にシフトして極端紫外光の放射輝度が高まることが期待される。

[0011]

ここで、本発明の適応できるプラズマの電離的状態としては各段階のイオンの 電離がプラズマの温度と電子密度に関係する場合である。例えば電子2個と正イ オン1個が関与する三体衝突再結合の速度が他の再結合の速度に比べて完全には 無視できないような状態である。

この状態は局所熱平衡では十分成り立っているが、衝突放射モデルにおいても比較的電子密度の大きな領域では本発明が適応できる。例えばY. P Raizer著 Gas Discharge Phy sics (Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1991)のpp60~64に記述されている三体衝突再結合(R_3)と放射再結合(R_r)の比 R_3 / R_r が0.2以上になる状態を三体衝突再結合が無視できない条件とする。

X e の 1 0 価イオンの 1 3.5 n m での放射が最大になる温度を前記したように <math>17 e Vとすると、この条件から電子密度は $2.5 \times 10^{17}/c m^3$ 以上となり、このとき供給電子数が 10.6(図 11の表参照)であるから、原子密度は 1/10.6倍の $2.4 \times 10^{16}/c m^3$ 以上になれば本発明の適応できる条件となる。

また、狭小通路中のXeの平均原子密度が $2.4 \times 10^{16}/cm^3$ ($2.4 \times 10^{22}/m^3$)以上あるとイオン密度が高い状態となり、電子を二体含んだ三体衝突が生じ易くなる。これにより、Xeイオンの電離を抑制し、10 価のXeイオン (Xe 10 +) の粒子密度が最大になる温度が、より高い温度にシフトして極

端紫外光の放射輝度が高まる。

[0012]

上記に基づき、本発明においては、以下のようにして前記課題を解決する。

- (2) X e ℓ c、 ℓ r · ℓ r · ℓ r · ℓ N e · ℓ N e · ℓ N H 3 のうちの少なくとも 1 種のガスを混合し、混合ガス中でプラズマを発生させ、そのプラズマ中に発生する ℓ R e ℓ の ℓ 1 0 価イオン(ℓ R e ℓ 10 が放出する波長 1 3 . 5 n m の極端紫外線を放射させる。
- (3)上記(1)(2)において、混合ガスを第一の電極と第二の電極の間に設けられる狭小通路の中を通過させ、該狭小通路中で放電させてプラズマを発生させ、そのプラズマ中に発生するXeo10価イオン(Xe^{10} +)が放出する波長 13.5 nmの極端紫外線を放射させる。
- (4) 上記 (3) において、狭小通路中の前記混合ガス中のXe の平均原子密度 e^2 . $4 \times 10^{22}/m^3$ 以上とする。
- (5)上記(3)において、前記狭小通路の混合ガス流出方向に放射される極端 紫外線を使用する。
- (6)上記(3)~(5)において、混合ガスを、前記狭小通路に入る前に予備混合する。
- (7)上記(3)~(6)において、狭小通路にガスを供給する空間を $Ar\cdot Kr\cdot Ne\cdot N_2\cdot NH_3$ のうちの少なくとも 1 種のガス雰囲気もしくはXe のガス雰囲気にする。そして、上記空間を $Ar\cdot Kr\cdot Ne\cdot N_2\cdot NH_3$ のうちの少なくとも 1 種のガス雰囲気にしたときにはXe を、また、上記空間をXe のガス雰囲気にしたときには、 $Ar\cdot Kr\cdot Ne\cdot N_2\cdot NH_3$ のうちの少なくとも 1 種のガスを前記狭小通路に入る前に混合する。

- (8)上記(1)(2)をZーピンチ方式の極端紫外光源に適用し、前記混合ガ スを第一の電極と第二の電極の間に設けられた筒状容器内に導入し、該筒状容器 内の混合ガス中の $X \in \mathcal{O}$ 平均原子密度を 2.4×10^{22} /m³以上とする。
- (9)上記(1)(2)をプラズマフォーカス方式の極端紫外光源に適用し、内 側円筒電極の中心貫通穴に前記混合ガスを導入し、該内側円筒電極のガス放出側 先端部に形成された高温プラズマのフォーカス部の混合ガス中のX e の平均原子 密度を 2. 4×10^{22} /m³ 以上とする。
- (10)上記(1)~(7)に記載の極端紫外光源と、反射鏡と、マスクとを組 合わせて半導体露光装置を構成する。

$[0\ 0\ 1\ 3]$

【発明の実施の形態】

図1は本発明が適用されるキャピラリ放電を利用した極端紫外光源の1構成例 を示す図であり、同図は極端紫外光源から放出される極端紫外光の光軸を通る平 面で切った断面図を示している。

同図に示すように、例えばタングステン製の第1、第2の電極11、12の間 に、キャピラリ構造体21が設けられる。キャピラリ構造体21は例えば窒化ケ イ素等からなる円柱状の絶縁体であり、中心に直径3mmのキャピラリ211を 有する。なお、電極11,12の材質としてはタンタルを用いてもよい。また、 キャピラリ構造体21の材質としては、窒化アルミニウムやダイヤモンドを用い てもよい。

第1,2の電極11,12には、電気導入線31,32を介して電源(図示せ ず)が電気的に接続され、該電源から第1、第2の電極11,12間にパルス的 に高電圧が印加される。第2の電極は、通常接地され、第1の電極にパルス的に 例えば負の高電圧を印加する。以下では、第1の電極を高圧側電極、第2の電極 を接地側電極という。

上記高圧側電極、接地側電極11,12は、それぞれ貫通孔111,121を 備え、これらの貫通孔111,121と、前記キャピラリ構造体21のキャピラ リ211は同軸上に配置され連通している。

[0014]

上記接地側電極11に絶縁板73に取り付けられ、絶縁板73は仕切り円筒71に固定され、さらに仕切り円筒71は底板72に固定されており、接地側電極11および絶縁板73、仕切り円筒71、底板72により閉空間Saを構成する。この閉空間はいわゆるプレナム室である。

上記底板72は、上記電気導入線31,32が貫通する貫通孔、および上記閉空間Saに混合ガスを導入するガス導入口41、排気口42が設けられる。

ガス導入口41からは動作ガス、例えばキセノン(Xe)ガスと前記 $Ar\cdot Kr\cdot Ne\cdot N_2\cdot NH_3$ のうちの少なくとも1種のガスの混合ガスが導入され、排気口42から排出することにより、上記閉空間Sa内の圧力が適当な値になるように制御される。

また、上記底板72は、外囲円筒81と気密に接合され、外部と遮断した空間 Sbを形成している。外囲円筒81には排気口82が設けられる。

空間Sa内の作動ガスは、電極11,12に形成された貫通孔111,121、キャピラリ211を介して空間Sbに流出し、上記排気口82から排気される

[0015]

空間S a および空間S b を予め排気した後に、空間S a にガス導入口4 1 から放電に必要な動作ガス、例えばキセノン(X e)にクリプトン(K r)を所定量予備的に混合した後に導入する。このようにガスを予備的に混合すると、高圧側電極1 1 と接地側電極1 2 の間に設けられる貫通孔1 1 1 1 、キャピラリ 2 1 1 等から形成される狭小通路内でのガスの組成が均一になる。

ガス排出孔42からはガスが排気できるようになっており、空間Sa内の圧力は放電に適当な圧力、例えば数1000Paになるように制御される。これは、ガス導入の流量を制御するなどの周知の方法で可能である。

上記貫通孔111,121、キャピラリ211に作動ガスを流しながら、接地 側電極11、高圧側電極12にパルス的に高電圧を印加すると、キャピラリ21 1内部でガス放電が生じ、高温プラズマが形成される。これにより、波長13. 5 nmの極端紫外光が発生し、この極端紫外光は、空間Sbへ放射される。

また、接地側電極12の貫通穴121から空間Sbに流出した混合ガスは、前

記したように、排気口82から高速に排気されるため、空間Sbは極端紫外光の透過に支障のない高真空状態に維持される。キャピラリ211の部分の穴は、オリフィス状であり差動排気態様になっている。

このように、高圧側電極11と接地側電極12の間に形成される狭小通路中の 混合ガスの流出方向に放射される極端紫外光が利用される。

[0016]

以上のように、本実施例の極端紫外光源は、高圧側電極1 1 と接地側電極1 2 の間に形成される狭小通路にキセノン(X e)ガスと前記A r · K r · N e · N 2 · N H_3 のうちの少なくとも1 種のガスの混合ガスが導入することにより、1 0 価のX e 1 1)の粒子密度が最大になる温度を、より高い温度にシフトさせ極端紫外光の放射輝度を高める。

以下、1つの例として局所熱平衡(LTE; local thermal e quilibrium)が成立しているときの、上記の極端紫外光源における極端紫外光の放出に関して、本発明の考え方を説明する。

Xeo10価イオンが放射する $\lambda_0=13.5$ nmのスペクトル線の温度Teにおける輝度I(Te)は黒体の放射輝度をB(λ_0 , Te)、Xeo10価イオンの(粒子)密度をN(10)、このスペクトル線の放射に係わる下位レベルのエネルギーをEI(eV)とし、更にラインのプロファイル関数をP(Δ_λ)とし、誘導放射が小さいのでこれを無視すると、下記の(1)式のようになる。(なお、積分範囲は $0\sim\infty$ である。)

ここで(1)式においてAはこの線固有の定数、Lはプラズマ柱の長さである。光学的に薄い状態では近似計算をすることによって、(1)式は次の(2)式のようになる。なお、(2)式のCは定数である。

[0017]

【数1】

I(Te) =
$$\int_0^\infty B(\lambda_0, Te) [1 - \exp\{-A * L * N(10) * \exp\{-(E_1/Te)\} * P(\Delta \lambda) \}] d\lambda$$
 (1)

I (Te)=C*L*B(
$$\lambda_0$$
, Te) *N(10) *exp(-E₁/Te)(2)

[0018]

ここで、放射輝度はXeのガス(粒子)密度で放電中の各電離ステージのイオン密度の総和に等しい。これは放電が極めて短時間の内に行われるので放電の開始直前の放電域でのXeの(粒子)密度にほぼ等しいか、あるいは、プラズマ圧縮(Pinch)が生じているときには圧縮率を前記の密度に乗じたものになる。

Xeの密度Ns xeを増加すると放射輝度Iも大きくなる。なお、Ns xeは、放電する前のXeのガス密度(原子数/m 3)であり、以下、ガス密度をNs で表記し、例えばXeのガス密度をNs xe、Krのガス密度をNs Krと記す

これは、黒体放射輝度B(λ_0 , Te)が温度の上昇に対して単調に増加することとN(10)* exp(-El / Te)が最大になる温度(前記図 9 中のX e 10 +のピーク参照)が高温側へシフトすることによる。

しかし、Xe原子は前記図11の表に示したように、波長13.5 nmのフォトンの吸収断面積が比較的大きい。したがって過度のNsxeの増加は光源から露光対象物(例えばレジスト)までの光路中での大きな放射の減衰をもたらす。

例えば、前記図1においては、貫通孔121から露光光学系までの光路で、1 3.5 n m光が減衰する。

[0019]

そのため、光路のXe圧を0.1Pa、或いはそれ以下に保たねばならない。

しかし、プラズマ放電域と光路との圧力比は10⁴ 程度になり、差動排気機構となっているキャピラリ211の孔径は極めて小さくなってしまう。即ち、キャピラリ211の内壁による光のケラレが大きくなり(光が遮られ)、実用に耐えない。

結局Nsxeも実用的な上限がある。元々、Nsxeの増加によって放射輝度が上昇するのは、電子密度Neが増加し、各ステージでイオンの電離が抑制されるためである。

反応の平衡性からもある温度で電子密度が増加すれば、反応としては電子密度を減らす方向に反応が進む。任意のステージのイオンの電離度を一定にするには Nsxeの増加とともに、温度も上昇しなければならない。

すなわち、Xeo10価イオンの密度N(10)の最大が現れる温度が高温側へシフトする。そうすると黒体放射輝度、ボルツマン因子(Boltzmann factor) はともに大きくなり、結果として放射輝度の上昇をもたらすことになる。

[0020]

ここで、前記図11の表に示されるようにAr, KrはXeよりも13.5n mのフォトンの吸収断面積が小さい。例えば、Krは13.5n mのフォトンの吸収断面積の約1/18である。つまり、Krを10倍、Xeに添加しても13.5n mのフォトンの吸収断面積は1.56 倍にしか増加しないことが理解される。

そこで、本発明では、本来の発光種であるXeの密度をある程度減らし、その代わりこれら13.5nmフォトンの吸収断面積の小さな物質を混入したものを動作ガスとすることとした。

吸収係数をもとのXe単体のときと同じになるように13.5nmフォトンの 吸収断面積の小さなガスを混入すると、その混入されたガスの粒子密度は当然減ったXeの粒子密度よりも大きくなる。

この混入原子或いは分子が放電中に十分な数の電子を電離してくれると、もとのXeのみのときよりも電子密度が上がる可能性がある。

そうなれば放射輝度も増加していることになる。その効果はXeの10価イオンの密度N(10)が最大に近い温度域で多くの電子(1個の原子から約9.5 個)を放出できるKrが適していると推測される。

[0021]

また、Arも1個の原子から約8個の電子が放出されるが、13.5 nmフォトンの吸収断面積は1.4 Mbと比較的大きく、Krよりは不利であるが、他の希ガスと比べ、安価である。

Neは13.5 nmフォトンの吸収断面積が4.0 Mbと大きいが、1原子当たり放出電子数が約6.5個と多く、13.5 nmの放射輝度の向上にある程度効果が推測される。

N₂ も同吸収断面積は2.5 Mbと大きいが、1分子当たり放出電子数は約8個と多く、13.5 nmの放射輝度の向上にある程度効果が推測される。

また、 NH_3 の同吸収断面積はKr と同等の1.2Mb であり、1 分子当たり放出電子数は約7 個と多く、13.5nm の放射輝度の向上にある程度効果が推測される。

しかしながら、希ガスの1つであるHeは13.5 nmの吸収断面積が小さいが、放出する自由電子が約2.0個と少なく、13.5 nmの放射輝度の向上の効果が期待されない。

[0022]

次に、前記(2)式により、純Xeに上記物質のうち、Kr, Arを加えた場合の放射輝度をガスの混合量の関数として求めた。

図2~図4、図5に基準となる純Xeの密度のときの吸収係数を保って、Xe 密度を減らしつつ、その分、他のガスで吸収係数が一定になるようにバランスを とりながら混合量を変えたときの放射輝度を計算した結果を示す。

図3~図6のグラフの横軸は、Xeのガス密度、縦軸は、純Xeのみを動作ガスとした場合に放射される波長13.5nmの極端紫外光の放射輝度を1としたときの相対放射強度比を示している。また、グラフの下の表に計算値を示す。

ここで、Xeの10価のイオンの電離エネルギーが233eVであり、また、約92eVの遷移で13.5nm光が放出されることから、上位遷移エネルギー

(Eu) と下位レベル (E1) のエネルギーの差は92 e Vである。そこで、13.5 n m光の放出の際のイオンの上位遷移エネルギー (Eu) として、この間の値をとり、ここでは220、180、120 e Vの3つの値で I (Te) を計算した。

[0023]

図2~図4のグラフと表は、Krを純Xeに混合した場合の相対放射強度比を示したものである。

[0024]

図3のグラフと表は、Xeの平均原子密度(Ns)が1. $0 \times 10^{23}/m^3$ のときの吸収係数を保って、狭小通路中の前記混合ガス中のXe 密度を減らし、その分、Kr ガスで吸収係数が一定になるようにバランスをとりながら混合量を変えたときの、13.5nm光放射の強度向上に対するKr 混合の効果を示す。Eu (上位遷移エネルギー)は10 価のXe イオン(Xe 10+)の仮定した3つのレベルについて計算した。

同図は、上記したように、Xeに対するKr混合割合(原子密度で表記)と各遷移レベル(eV)において、放射輝度の増加について相対強度で示しており、

例えば、 $X e が 0.6 \times 10^{23}/m^3$ のとき、 $K r を 7.09 \times 10^{23}/m^3$ 混合すると、X e の遷移レベル 220 e V においては、平均原子密度が $1.0 \times 10^{23}/m^3$ の純 X e のみを動作ガスとした場合に放射される波長 13.5 nmの極端紫外光の放射輝度を 1 とした場合に比べ、相対放射輝度を 2.83 にも高めることができると計算された。

[0025]

同図は、X e に対するK r 混合割合(原子密度で表記)と各遷移レベル(e V)において、放射輝度の増加について相対強度で示しており、例えば、X e が 2 . $4 \times 10^{23} / \text{m}^3$ のとき、K r を 10 . $635 \times 10^{23} / \text{m}^3$ 混合すると、X e の遷移レベル 220 e V においては、平均原子密度が $3.0 \times 10^{23} / \text{m}^3$ の 純 X e のみを動作ガスとした場合に放射される波長 13.5 n mの極端紫外光の放射輝度を 1 とした場合の相対放射輝度を 2.36 にも高めることができると計算された。

[0026]

図5のグラフと表は、Xeの平均原子密度(Ns)が1. $0\times10^{23}/m^3$ のときの吸収係数を保って、狭小通路中の前記混合ガス中のXe 密度を減らし、その分、Ar ガスで吸収係数が一定になるようにバランスをとりながら混合量を変えたときの、13.5nm光の放射の強度向上に対するAr 混合の効果を示す。 Eu (上位遷移エネルギー)は10価のXe7オン(Xe10+)の仮定した3つのレベルについて計算した。

同図は、X e に対するA r 混合割合(原子密度で表記)と各遷移レベル(e V)において、放射輝度の増加について相対強度で示しており、例えば、X e が 0 . $8 \times 10^{23}/m^3$ のとき、A r を 2 . $88 \times 10^{23}/m^3$ 混合すると、X e の

遷移レベル 2 2 0 e V においては、イオン密度が 0. 3×10^{23} / m^3 の純 X e のみを動作ガスとした場合に放射される波長 1 3. 5 n mの極端紫外光の放射輝度を 1 とした場合の相対放射輝度を 1. 9 4 にも高めることができると計算された。

以上、図2~図5に示したように、Xeに、Xeの10価イオン(Xe10+)の粒子密度が最大となる温度域で1個のXe原子から遊離される電子の数の少なくとも半分以上の数の自由電子を1個の分子或いは1個の原子から放出する物質であって、室温で分子または原子状の物質を混合した混合ガスを使用することで、3つのXeの遷移レベルについて極端紫外光の放射輝度を高めることができることが確認された。

[0027]

図6、図7は前記図1の変形例を示す図であり、同図は、前記図1の部分構成を示しており、キャピラリ211と高圧側電極11、接地側電極12の周辺部分を示したものである。

図6に示すものは、ガス導入口41からKrガスを導入するとともに、ガス導入口44からXeガスを導入し、高圧側電極11に設けたノズル44aからXeがスを噴出して、狭小通路内で、Krガスと混合するように構成したものであり、その他の構成は前記図1に示したものと同じである。

また、図7に示すものは、ガス導入口41からKrガスを導入するとともに、ガス導入口45からXeガスを導入し、ノズル45aからXeガスを噴出し、狭小通路内で、Krガスと混合するように構成したものであり、その他の構成は前記図1に示したものと同じである。

図1ではXeガスとその他のガスを予備混合して、空間Saに導入するようにしたが、図6、図7に示すようにノズル等を用いてキャピラリ211に入る前にXeガスを直接混合する構成としてもよい。

[0028]

上述までのキャピラリ型の極端紫外光源について説明したが、本発明は、Xeに、Xeの10価イオン(Xe $^{10+}$)の粒子密度が最大となる温度域で1個のXe $^{10+}$ 0の分の少なくとも半分以上の数の自由電子を10の分

子或いは1個の原子から放出する物質であって、室温で分子または原子状の物質を混合した混合ガス、具体的にはXeに、Ar·Kr·Ne· N_2 ·NH $_3$ のうちの少なくとも1種のガスを混合した混合ガスを動作ガスとして使用することが波長13.5nmの放射輝度の向上をもたらすことを発明したものである。したがって、プラズマフォーカス型の極端紫外光源やZ(ゼット)ピンチ型の極端紫外光源や中空陰極管型の極端紫外光源にも適用することができ、これらの極端紫外光源においても、13.5nmの放射輝度の改善が期待される。

[0029]

図8はZーピンチ方式の極端紫外光源の主要部を示す図である。

同図に示すように、Zーピンチ方式の極端紫外光源の主要部は円筒状や角筒状の放電容器51の両端に一対の電極52,53を設けた構造となっており、放電容器51は絶縁物で構成される。この絶縁物は場合によっては、放電容器を収める装置の器壁で兼用してもよい。その場合は少なくとも一つの電極及び電流導入部は該器壁と電気的に絶縁されている。

13.5 n m の光の放射を取り出す端と反対側から、前記したように例えばX e と K r の混合ガスを中空円筒の形状で、放電容器 5 1 内へ一定量噴射する。そして、噴射と同時に、高周波予備電離用電極 5 4 に高周波電圧を印加して高周波放電により、噴入されたガスを予備電離する。その直後に主放電を開始し急速に放電流を立ち上げる。

そして、予備電離で作られた電子ーイオン対の多い比較的放電容器壁に近い方に大きな電流が流れると同時に誘導磁場が発生する。この電流と磁場で発生するローレンツ力でプラズマは放電容器の軸方向に収縮(ピンチ)し、プラズマの密度、温度が上昇し、強い13.5 nm光の放射が出る。コンデンサC1からの電流が低下してくると収縮もなくなり、やがて放電も終わる。以上のプロセスを繰り返し、高速(数kHz)で行われる。

[0030]

図9はプラズマフォーカス方式の極端紫外光源の主要部を示す図である。

同心状に内側電極(通常は陽極)55と外側電極(通常は陰極)56を設ける 。両電極の間には絶縁壁で電気的に離されているが、この壁は内側電極の外表面 に層状に延びている。

先ず、高速開閉バルブ57を開き、一定量のXeとKrの混合ガスを放電部へ入れる。その後、主放電を開始させる。コンデンサClの充電電圧を内、外側の電極に印加すると絶縁層の表面で絶縁破壊が生じ、放電が開始する。

図9中、時刻t1は放電開始の段階を示し、t2はプラズマ加速の段階を示し、t3はフォーカス形成の段階を示し、t1<t2<t3である。」は放電電流、Bは磁界、<math>J \times Bはローレンツ電磁力を示す。

大電流が流れ出すとコンデンサC1 - 陽極 5 5 - プラズマー陰極 5 6 - コンデンサC1 で作る閉回路による誘導磁場が発生する(図 9 の t 1)。その磁場とプラズマ電流により、ローレンツ力がプラズマに働く(図 9 では右方に向かう力となる)。

この力でプラズマは、右方へ急速に移動する(t2)。プラズマは陽極先端まで行くと陽極表面のプラズマには陽極中心へ向かう力が働く。陽極中心に移動すると点状に収縮し、高放射輝度になる(t3)。プラズマ消失後は以上のプロセスを高速で繰り返す。

このプラズマフォーカス方式の極端紫外光源のフォーカス部のXe平均原子密度は、例えばP Meenakshi Raja Rao、外7名「Line broadening studies in low energy plasma focus」, Pramana-J. Phys., vol32, No. 5, May1989, pp627~639に記載された方法により計算される。【0031】

図10に上記極端紫外光源を用いて半導体露光装置を構成した場合の構成例を 示す。

上記極端紫外光源を用いた半導体露光装置は、同図に示すように、キャピラリ 放電等を利用した極端紫外光源1、反射面に多層膜が設けられた集光鏡2、反射 型マスク3、投影光学系4、ウエハ5等を真空容器中に収納したものである。

極端紫外光源1から放出される極端紫外光を集光鏡2で集光して、反射型マスク3に照射し、マスク3の反射光を投影光学系4を介して、ウエハ5の表面に縮小投影する。

2の集光鏡は熱膨張係数の小さい金属基板の上にSiとMoの多層膜を形成したものであり、3の反射型マスクは石英にMoとSiの多層膜を形成したものであり、4の投影光学系は熱膨張係数の小さい金属基板の上にSiとMoの多層膜を形成した反射鏡を組合わせたものである。

[0032]

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、以下の効果を得ることができる。

- (1) キセノン(Xe)ガス中で大電流放電させ、プラズマを発生させ、そのプラズマ中に発生するXeの10価イオン(Xe^{10} +)が放出する極端紫外線を利用する極端紫外線光源において、XeにXeの10価イオン(Xe^{10} +)の粒子密度が最大となる温度域で1個のXe原子から遊離される電子の数の少なくとも半分以上の数の自由電子を1個の分子或いは1個の原子から放出する物質であって、室温で分子または原子状の物質を混合することで、Xeの密度を増やすことなく放射輝度が最大になる温度は混合率の増加に伴って、高温側にシフトさせることができ、13.5 nm光の放射輝度を大きくすることができる。
- (2) クリプトン(Kr) は13.5 n m の光のフォトンの吸収断面積が大きく 、自由電子数も多いので、クリプトン(Kr)を動作ガスのキセノン(Xe) ガスXeに混合すると極めて有効である。

すなわち、純粋なXeガスのときと同じ吸収係数にしたときにガス圧を高くすることが可能となるので、狭小通路の孔径を広くでき、差動排気の圧力差を小さくすることができる。また、排気装置の大型化の弊害を抑止することができる。

(3) アルゴン(Ar)は、13.5nm光のフォトンの吸収断面積が大きく、自由電子数も多いので、アルゴン(Ar)を動作ガスのXeに混合することも、有効である。

すなわち、Krの場合と同じくArの場合も、純粋なXeのときと同じ吸収係数にしたときに動作ガス圧を高くすることが可能となるので、狭小通路の孔径を広くでき、差動排気の圧力差を小さくすることができる。また、極端紫外光の取り出し量が増加する。そして、排気装置の大型化の弊害を抑止することができる

- (4)その他にも、 $Ne\cdot N_2\cdot NH_3$ でもKrやArと同様な効果が期待できる。また、 $Kr\cdot Ar\cdot Ne\cdot N_2\cdot NH_3$ はXeに比べて安価であり、経済的である。
- (5)動作ガスとしては純粋なXeではなく、上記のように、Xeの10価イオン (Xe $^{10+}$)の粒子密度が最大となる温度域で1個のXe原子から遊離される電子の数の少なくとも半分以上の数の自由電子を1個の分子或いは1個の原子から放出する物質であって、室温で分子または原子状の物質を混合した混合ガス、具体的な物質で特定するならば、Xeに、Ar·Kr·Ne· N_2 ·NH $_3$ のうちの少なくとも1種のガスを混合した混合ガス中で13.5nmの極端紫外線を放射する本発明の極端紫外光源を半導体露光装置に適用することにより、微細半導体の半導体露光に実使用される可能性を高めることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明が適用される極端紫外光源の一構成例を示す図である。

【図2】

Xeの平均原子密度が0. 3×1 0^{23} / m^3 のときの吸収係数を保ってXe と Kr の混合比を変えたときの放射強度比を示す図である。

【図3】

Xe の平均原子密度が 1. 0×1 0 23 / m 3 のときの吸収係数を保って Xe と Kr の混合比を変えたときの放射強度比を示す図である。

【図4】

【図5】

Xeの平均原子密度が1. 0×1 0 23 / m 3 のときの吸収係数を保ってXe δ Arの混合比を変えたときの放射強度比を示す図である。

図6】

図1の変形例(1)を示す図である。

【図7】

図1の変形例(2)を示す図である。

【図8】

Z-ピンチ方式の極端紫外光源の主要部を示す図である。

【図9】

プラズマフォーカス方式の極端紫外光源の主要部を示す図である。

【図10】

本発明の極端紫外光源を用いて半導体露光装置を構成した場合の構成例を示す 図である。

【図11】

Xeイオン密度と温度の関係を示す図である。

【図12】

黒体放射輝度と温度の関係を示す図である。

【図13】

各物質の13.5 nmフォトンの吸収断面積および供給電子数を示す図である

【符号の説明】

1	極端紫外光源
2	集光鏡
3	反射型マスク
4	投影光学系
5	ウエハ
1 1	高圧側電極
1 1 1	貫通孔
1 2 1	貫通孔
1 2	接地側電極
2 1	キャピラリ構造体
2 1 1	キャピラリ
3 1, 3 2	電気導入線
4 1	ガス導入口

42 ガス	排出孔
-------	-----

	44,45 Xeガス導力	ヘロ
--	--------------	----

44a, 45a ノズル

51 放電容器

52,53 円筒状電極

5 4 高周波予備電離電極

5 5 内側円筒電極

56 外側円筒電極

71 仕切り円筒

7 2 底板

7 3 絶縁板

81 外囲円筒

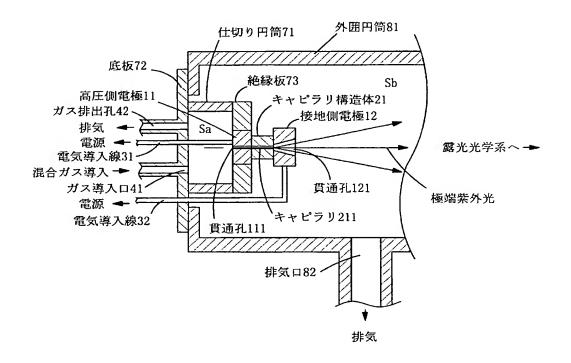
82 排気口

【書類名】

図面

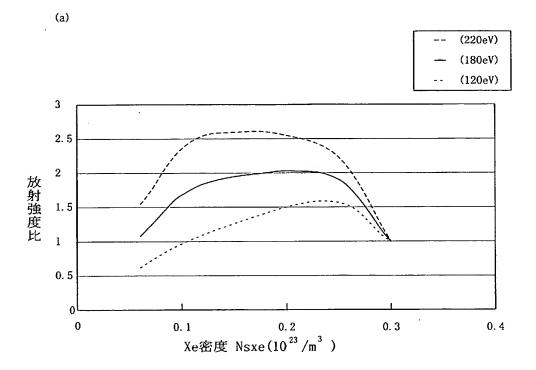
【図1】

本発明が適用される極端紫外光源の一構成例を示す図



【図2】

Xeの平均原子密度が $0.3 \times 10^{23}/m^3$ のときの吸収係数を保ってXeとKrの混合比を変えたときの放射強度比を示す図

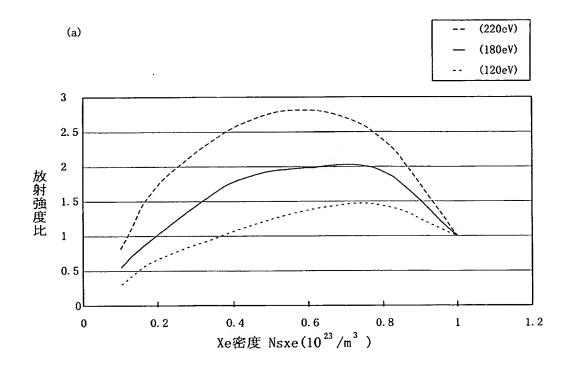


(ガス密度Nsの単位:10²³/m³)

KrのNskr	0	1. 064	3. 191	4. 253
XeのNsxe	0. 3	0. 24	0. 12	0. 06
220eV	1	2. 36	2. 55	1. 54
180eV	1	1. 98	1. 84	1. 08
120eV	1	1. 6	1. 1	0. 63

【図3】

Xeの平均原子密度が 1. 0×10^{23} / m^3 のときの吸収係数を保って Xe と Kr の混合比を変えたときの放射強度比を示す図



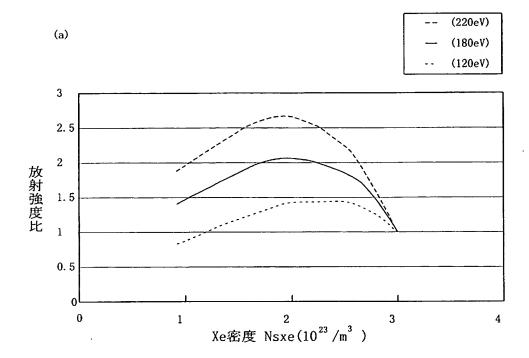
(b)

(ガス密度Nsの単位:10²³/m³)

KrØNskr	0	3. 545	7. 09	10. 64	14. 18	15. 95
ХеのNsxe	1	0.8	0.6	0. 4	0. 2	0. 1
220eV	1	2. 4	2. 83	2. 58	1.74	0. 83
180eV	1	1.94	2	1.8	1.04	0. 56
120eV	1	1.45	1. 39	1. 08	0. 68	0. 32

【図4】

Xe の平均原子密度が3. 0×10^{23} / m^3 のときの吸収係数を保ってXe と Kr の混合比を変えたときの放射強度比を示す図



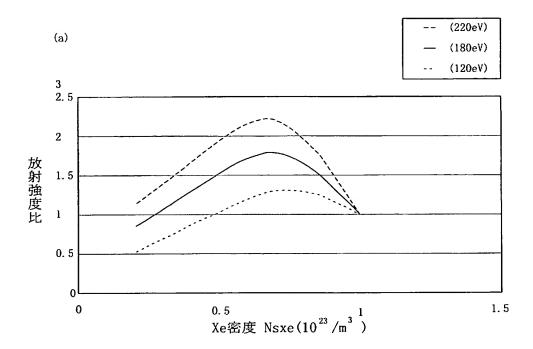
(b)

(ガス密度Nsの単位:10²³/m³)

KrのNskr	0	5. 318	10. 635	21. 27	37. 23
XeのNsxe	3	2. 7	2. 4	1.8	0. 9
220eV	1	1.8	2. 36	2. 68	1. 92
180eV	1	1. 62	1.91	2. 06	1.42
120eV	1	1. 33	1.44	1. 36	0. 84

【図5】

Xeの平均原子密度が1. 0×10^{23} / m^3 のときの吸収係数を保ってXeとArの混合比を変えたときの放射強度比を示す図



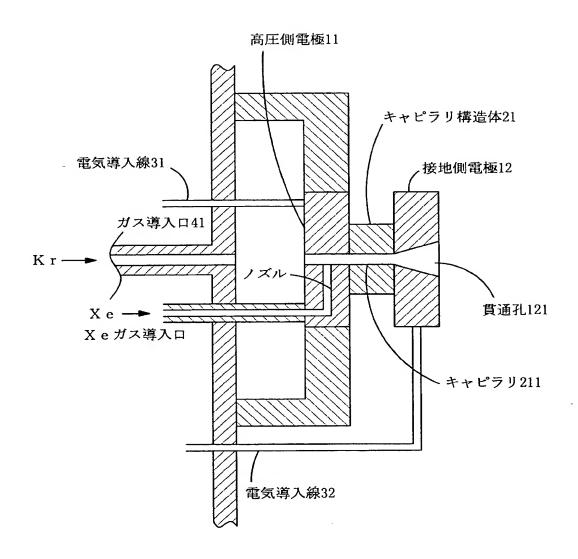
(b)

(ガス密度Nsの単位:10²³/m³)

KrのNskr	0	2. 88	5. 76	11.52
XeのNsxe	1	0.8	0. 6	0. 2
220eV	1	1. 94	2. 17	1. 15
180eV	1	1. 64	1. 73	0. 85
120eV	1	1. 29	1. 21	0. 52

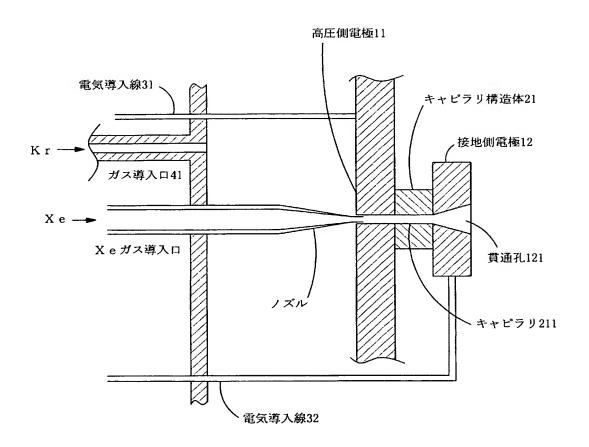
図6】

図1の変形例(1)を示す図



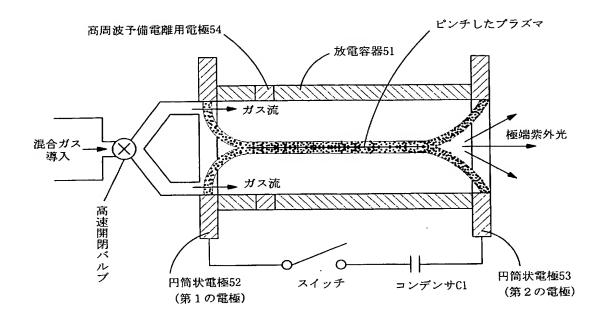
【図7】

図1の変形例(2)を示す図



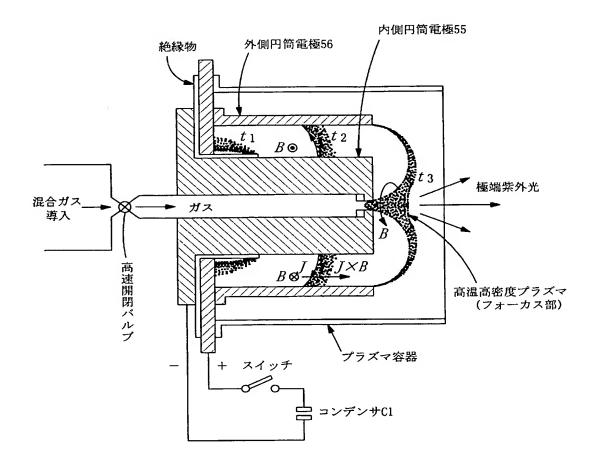
【図8】

Zーピンチ方式の極端紫外光源の主要部を示す図



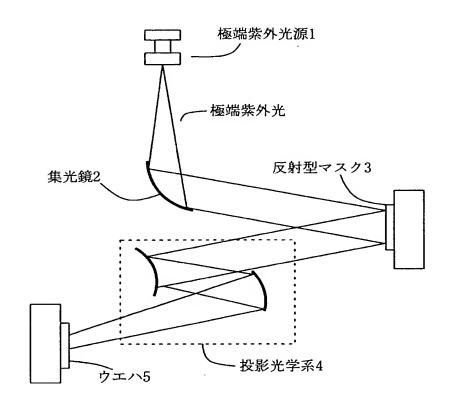
【図9】

プラズマフォーカス方式の極端紫外光源の主要部を示す図



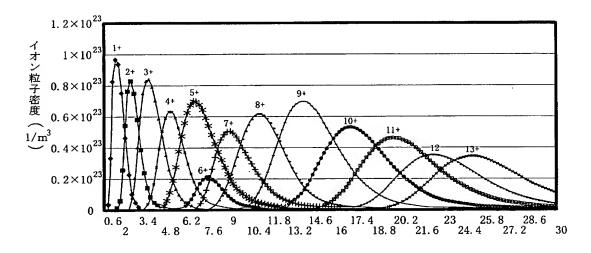
【図10】

本発明の極端紫外光源を用いて半導体露光装置を 構成した場合の構成例を示す図



【図11】

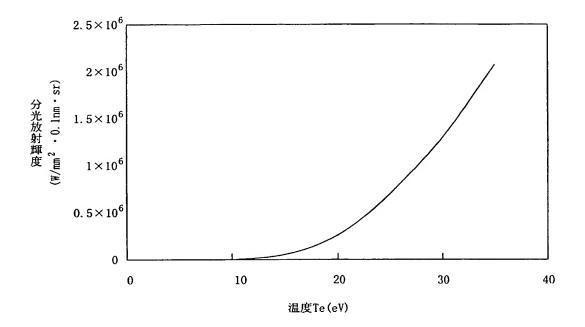
Xeイオン密度と温度の関係を示す図



温度 Te (eV)

[図12]

黒体放射輝度と温度の関係を示す図



【図13】

各物質の13.5 n mフォトンの吸収断面積および 供給電子数を示す図

	13.5nmフォトンの 吸収断面積(Mb)	Xe ¹⁰⁺ の粒子密度が 最大になる温度域での、 1原子または1分子当りの 供給電子数
Ne	4. 0	約6.5
Ar	1.4	約8.0
Kr	1. 2	約9.5
N ₂	2. 5	約8.0
NH3	1. 2	約7.0
Xe	20. 7	約10.6
He	0.5	約2.0

【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 波長13.5nmの極端紫外線の放射輝度を上げること。

【解決手段】 キセノン(Xe)ガスと、Xeの10価イオン(Xe10+)が出現する温度域で、1個のXe原子から遊離される電子の数の少なくとも半分以上の数の自由電子を1個の分子或いは1個の原子から放出する、室温で分子または原子状の物質(例えばKr, Ar, Ne, N_2 , N_3) を混合する。そして、貫通孔111,121、キャピラリ211に上記混合ガスを流しながら、接地側電極11、高圧側電極12にパルス的に高電圧を印加する。これにより、キャピラリ211内部でガス放電が生じ、高温プラズマが形成され、波長13.5 nmの極端紫外光が発生し、この極端紫外光は、空間Sbへ放射される。なお、本発明は、プラズマフォーカス型やZ-ピンチ型の極端紫外光源等のその他の光源にも適用することができる。

【選択図】

図 1

特願2003-014591

出願人履歴情報

識別番号

[0 0 0 1 0 2 2 1 2]

1. 変更年月日

1990年 8月30日

[変更理由]

新規登録

住 所 氏 名 東京都千代田区大手町2丁目6番1号 朝日東海ビル19階

ウシオ電機株式会社